



⑯ Aktenzeichen: P 43 09 646.8
⑯ Anmeldetag: 25. 3. 93
⑯ Offenlegungstag: 30. 9. 93

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

26.03.92 JP 4-101717

⑯ Anmelder:

Shimadzu Corp., Kyoto, JP

⑯ Vertreter:

Steilrecht, W., Dipl.-Ing. M.Sc.; Grießbach, D.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W., Dipl.-Phys.;
Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Beck, J.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Wößner, G., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 70182 Stuttgart

⑯ Erfinder:

Inoue, Keiji, Suita, Osaka, JP; Morita, Youzo,
Sinocho Kameoka, Kyoto, JP

⑯ Analysengerät zur Bestimmung des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes

⑯ Es wird ein POC-Analysengerät zur Bestimmung des Gehalts an austreibbarem organischem Kohlenstoff (POC) in Probenwasser vorgeschlagen, welches Bariumhydroxid als CO₂-adsorbierendes Agens in einem CO₂-Adsorber verwendet. Wenn der Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) gemessen wird, wird der anorganische Kohlenstoff zuvor ausgetrieben, wobei austreibbarer organischer Kohlenstoff (POC) ebenfalls ausgetrieben wird. Deshalb ist es notwendig, den POC-Gehalt getrennt zu messen. Da ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs als CO₂ ebenfalls ausgetrieben wird, muß ein CO₂-Adsorber vorgesehen werden, um dieses CO₂ abzufangen. Das erfindungsgemäß vorgeschlagene CO₂-Adsorberagens umfaßt Bariumhydroxid, welches einerseits sicher CO₂ abfängt, aber POC-Bestandteile passieren läßt, während herkömmliche CO₂-Adsorber einen Teil der POC-Bestandteile ebenfalls abfangen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sogenanntes TOC-Analysengerät und ein POC-Analysengerät, welche den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und den Gehalt an entfernbarem oder austreibbarem organischem Kohlenstoff (POC) in Wasserproben bestimmen.

Die Notwendigkeit, den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (OC) in öffentlichen Gewässern, wie z. B. Flußwasser, etc. oder in industriellem Abwasser zu messen, steigt ständig. Ein herkömmliches Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) einer Wasserprobe besteht in folgendem: Zunächst wird eine Probe vorbehandelt, um anorganischen Kohlenstoff (IC) zu entfernen. D.h. anorganische Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, werden zu der Probe zugegeben und, wie in Fig. 1a gezeigt, wird hochreine Luft aus einem Luftzyylinder 11 in die Probe 10 geblasen, um den anorganischen Kohlenstoff (IC) zu CO_2 umzuwandeln und ihn aus der Probe 10 auszutreiben oder zu entfernen.

Nach der Vorbehandlung wird die Probe 10 an eine sogenannte TC-Verbrennungsrohre 15 gegeben, wo die Probe 10 auf eine hohe Temperatur aufgeheizt wird (d. h. verbrannt wird), und all der Kohlenstoff, der in der Probe 10 enthalten ist, wird zu CO_2 umgewandelt. Das Verbrennungsgas wird zu einem nichtdispersierenden Infrarot-Gasanalysengerät (NDIR) 21 gemäß Fig. 1b gesandt, wo der Gehalt an CO_2 im Gas gemessen wird. Das Kontroll- und Regelgerät 22 des TOC-Analysengeräts berechnet den TOC-Gehalt der Probe 10 aus der Menge an CO_2 , die von dem NDIR-Analysengerät 21 gemessen wurde und aus der Menge der Probe 10, die zur TC-Verbrennungsrohre 15 gesandt wurde.

Ein Problem besteht jedoch bei der Vorbehandlung der Probe 10 zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs (IC); wenn hochreine Luft in die Probe 10 geblasen wird, wird auch entfernbare organischer Kohlenstoff (POC) aus der Probe 10 ausgetrieben. Deshalb muß der Gehalt an POC getrennt gemessen werden, um einen korrekten TOC-Gehalt zu erhalten. Um den POC-Gehalt zu messen, wird ein POC-Analysengerät 17 in das TOC-Analysengerät integriert, wie dies in Fig. 1a gezeigt ist. Ein POC-Analysengerät wird nachfolgend erläutert, unter Bezugnahme auf die Fig. 2. Zuerst wird dieselbe Probenmenge der Probe 10, wie sie zur TC-Verbrennungsrohre 15 in der oben beschriebenen Messung gegeben wurde, zu einem Reinigungsteil oder Austreibvorrichtung 27 gegeben. Dann wird hochreine Luft in die Probe 10 im Reinigungsteil 27 vom Boden her injiziert. Die Menge an hochreiner Luft, die durch Reinigungsteil 27 injiziert wird, ist dieselbe, die in die Probe 10 bei der vorher beschriebenen Vorbehandlung eingeblasen wurde, wodurch dieselbe Menge an austreibbarem organischem Kohlenstoff (POC), wie bei der Probe 10 in der Vorbehandlung ausgetrieben, aus der Probe 10 im Reinigungsteil 27 ausgetrieben wird. Danach wird der POC-Gehalt der Probe 10 erhalten, indem das Gas von dem Reinigungsteil 27 zu der TC-Verbrennungsrohre 15 innerhalb des TOC-Analysengerätes gesandt wird.

Ferner existiert ein anderes Problem bei der oben beschriebenen Methode. Da ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs ebenfalls aus der Probe 10 ausgetrieben wird, wenn hochreine Luft in die Probe 10 in dem Reinigungsteil 27 injiziert wird, und zwar als CO_2 , ist es notwendig, CO_2 zu eliminieren, bevor das Gas von dem Reinigungsteil 27 zu der TC-Verbrennungsrohre 15 zur Messung des korrekten POC-Gehaltes gesandt wird. Deshalb wird ein CO_2 -Adsorber 28 in dem POC-Analysengerät 17 vorgesehen, wie dies in Fig. 2 gezeigt ist.

Herkömmliche CO_2 -Adsorber verwenden Lithiumhydroxid als das in dem CO_2 -Adsorber 28 enthaltene CO_2 -adsorbierende Agens. Wenn jedoch Ester (die zum POC-Kohlenstoff gehören) zu dem ausgetriebenen organischen Material gehören, welches aus der Probe 10 ausgetrieben wurde (d. h. wenn Ester in der Probe 10 als organischer Kohlenstoff enthalten sind), reagieren diese Ester mit dem Lithiumhydroxid und werden fest gebunden und ein korrekter POC-Gehalt kann nicht gemessen werden.

Die vorliegende Erfindung hat zum Ziel, diese Nachteile zu vermeiden und ein POC-Analysengerät und ebenso ein TOC-Analysengerät zu schaffen, welches den korrekten Gehalt an POC und TOC in einer Wasserprobe messen kann.

Die Aufgabe wird bei einem eingangs beschriebenen Analysengerät erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein POC-Analysengerät zum Messen des Gehalts an austreibbarem organischen Kohlenstoff in einer Wasserprobe umfaßt:

Einen Probenbehälter zum Aufnehmen der Wasserprobe; ein Gebläse zum Einblasen von austreibendem Gas in die in dem Probenbehälter befindliche Wasserprobe, um austreibbare organische Kohlenstoffverbindungen auszutreiben, während anorganische Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 umgewandelt werden und ebenfalls ausgetrieben werden; einen CO_2 -Adsorber, welcher CO_2 -adsorbierendes Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, zur Adsorption von CO_2 in dem Gas aus dem Probenbehälter; und eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO_2 -adsorbierenden Agens in dem CO_2 -Adsorber.

Das Bariumhydroxid ist sehr schwach in seiner Fähigkeit, Ester zu zersetzen, verglichen mit Lithiumhydroxid, während es dieselbe Fähigkeit wie Lithiumhydroxid hat, CO_2 zu adsorbieren. Deshalb werden die Ester im POC-Material, die aus der Wasserprobe in dem Probenbehälter ausgetrieben werden, kaum durch das CO_2 -Adsorptionsmittel in dem CO_2 -Adsorber eingefangen und durch Messung des Kohlenstoffgehalts des Gases, das durch den CO_2 -Adsorber passiert ist, läßt sich der korrekte Gehalt an POC einschließlich der Ester erhalten. Da diese Fähigkeiten von Bariumhydroxid in ausreichendem Maße gegeben sind, wenn dieses auf 30 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C aufgeheizt ist, wird zusätzlich eine Heizvorrichtung vorgesehen.

Ein TOC-Analysengerät entsprechend der vorliegenden Erfindung mit den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in der Wasserprobe mit

65 i) einer POC-Meßstufe zur Bestimmung des POC-Gehalts und
ii) einer TOC-Meßstufe zum Bestimmen des TOC-Gehalts ohne den POC-Gehalt.

Das TOC-Analysengerät der vorliegenden Erfindung umfaßt:
 einen Probenkessel zur Bevorratung der Wasserprobe;
 eine Quelle für austreibendes Gas, um dieses Gas zu bevoorraten;
 eine Verbrennungsrohre, um das Probenwasser oder Gas zu verbrennen und die Kohlenstoffverbindungen, die darin enthalten sind, in CO_2 umzuwandeln; 5
 einen Probenbehälter zum Aufnehmen der Wasserprobe;
 einen CO_2 -Adsorber, welcher CO_2 -adsorbierendes Agens enthält, welches Bariumhydroxid zur Adsorption von CO_2 in dem vom Probenbehälter kommenden Gas umfaßt;
 ein CO_2 -Analysengerät zur Messung der Menge an CO_2 in dem Gas, welches von der Verbrennungsrohre erhalten wird; 10
 eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO_2 -adsorbierenden Agens in dem CO_2 -Adsorber;
 einen Probenflußregler in der POC-Meßstufe, um Probenwasser aus dem Probenkessel in den Probenbehälter zu überführen und in der TOC-Meßstufe zum Liefern des Probenwassers aus dem Probenkessel an die Verbrennungsrohre; und
 einen Gasflußregler, der in der POC-Meßstufe austreibendes Gas aus der Quelle austreibenden Gases zu dem Probenwasser in dem Probenbehälter schickt und in der TOC-Meßstufe zum Senden des austreibenden Gases zu dem Probenwasser in dem Probenkessel. 15

Einzelheiten des TOC-Analysengerätes mit diesen und weiteren Merkmalen der vorliegenden Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung einer bevorzugten Ausführungsform noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen

Fig. 1a ein Schaubild eines ersten Teils eines Proben- und Gasflußkreislaufs eines TOC-Analysengeräts; 20
 Fig. 1b ein Diagramm eines zweiten Teils des Flußbildes und eines Regelteils des TOC-Analysengerätes; und
 Fig. 2 ein Prinzipschaltbild eines POC-Analysengerätes.

Ein TOC-Analysengerät umfaßt ein POC-Analysengerät entsprechend der vorliegenden Erfindung und wird mit Bezug auf die Fig. 1a, 1b und 2 beschrieben. 25

Bei der vorliegenden Ausführungsform der Erfindung verwendet der CO_2 -Adsorber 28 anstelle von Lithiumhydroxid (LiOH), welches in herkömmlichen Analysengeräten verwendet wird, kristallines Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) als CO_2 -adsorbierende Agens. Und um das CO_2 -adsorbierende Agens ausreichend funktionsfähig zu machen (Bariumhydroxid), ist eine Heizvorrichtung 29 rings um den CO_2 -Adsorber 28 vorgesehen (bei herkömmlichen POC-Analysengeräten ist keine Heizvorrichtung vorgesehen). Das TOC-Analysengerät der vorliegenden Erfindung umfaßt neben dem POC-Analysengerät 17 einen Probenkessel zum Bevorraten von Probenwasser 10; einen Gaszylinder 11, welcher hochreine Luft enthält; einen Gasflußregler 12 zum Regeln bzw. Steuern des Flusses der hochreinen Luft; ein Drehventil 13 und einen Kolbenprober 14 zum Regeln des Flusses der Probe 10; eine TC-Verbrennungsrohre 15 zum Aufheizen der Probe 10, welche von dem Kolbenprober 14 stammt und des Gases, welches vom POC-Analysengerät stammt, auf eine hohe Temperatur, um all den Kohlenstoffgehalt zu CO_2 umzuwandeln; einen Gasprozessor 20 zum Vorbehandeln des Gases, welches aus der TC-Verbrennungsrohre 15 stammt, insbesondere zum Entfeuchten und Konditionieren; ein NDIR-Analysengerät 21 zum Messen der Menge an CO_2 ; und eine Steuerung bzw. Regelung mit einer Tastatur 23 und einer Anzeige 24. Ein Reaktor 18 für anorganischen Kohlenstoff ist beim TOC-Analysengerät der vorliegenden Ausführungsform zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehalts in der Probe 10 ebenfalls enthalten. 30

Zunächst wird das POC-Analysengerät 17 gemäß Fig. 2 verwendet, um den POC-Gehalt der Wasserprobe 10 zu bestimmen. Wenn das POC-Analysengerät 17 der vorliegenden Ausführungsform verwendet wird, wird der CO_2 -Adsorber 28 auf 30 bis 80°C, vorzugsweise 40 bis 60°C durch die Heizvorrichtung 29 aufgeheizt. 35

Danach wird eine geeignete Menge der Probe 10 durch den Kolbenprober 14 angesaugt (Fig. 1a) und durch Drehen des Drehventils 13 und ein elektromagnetisches Ventil 26 im POC-Analysengerät 17 (Fig. 2) mit dem Pfad 1 verbunden und die Probe 10 wird zu dem Reinigungsteil 27 gesandt. Nach dem Drehen des Ventils 26 auf den Pfad 11 hin wird eine vorgegebene Menge an hochreiner Luft vom Gasflußregler 12 abgemessen (Fig. 1a), in die Probe 10 im Reinigungsteil 27 vom Boden her injiziert. 40

Durch die Luftinjektion wird der austreibbare organische Kohlenstoffgehalt, welcher in der Probe 10 enthalten ist, ausgetrieben, und ein Teil des anorganischen Kohlenstoffs in der Probe 10 wird ebenso als CO_2 ausgetrieben. Das vom Reinigungsteil 27 stammende Gas passiert den CO_2 -Adsorber 28, wo das CO_2 -Gas herausgefangen wird, wobei jedoch kein POC in dem Reinigungsteil 27 der vorliegenden Ausführungsform gefangen wird. Nach dem Passieren des CO_2 -Adsorbers 28 wird das Gas zu der TC-Verbrennungsrohre 15 in Fig. 1a gesandt, wo das Gas auf eine hohe Temperatur aufgeheizt wird, wodurch aller Kohlenstoff in dem vom Reinigungsteil 27 kommenden Gas zu CO_2 oxidiert wird. Das Verbrennungsgas aus der TC-Verbrennungsrohre 15 wird über einen vor die Messung geschalteten Gasprozessor 20 an das NDIR-Analysengerät 21 in Fig. 1b gesandt, wo die Menge an CO_2 in dem Verbrennungsgas gemessen wird. Bezogen auf die Menge der Probe 10, die zu dem Reinigungsteil 27 gesandt wurde, berechnet die Steuer- und Regeleinheit 22 den POC-Gehalt der Probe 10. 45

Nach (oder vor) der Messung des POC-Gehaltes wird der TOC-Gehalt gemessen. Zuerst wird die Probe vorbehandelt, um anorganischen Kohlenstoff, wie zuvor beschrieben, zu eliminieren. D.h., daß eine anorganische Säure, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, zu der Probe 10 zugegeben wird, und dieselbe Menge an hochreiner Luft, wie sie in die Probe 10 im Reinigungsteil 27 injiziert wurde, wird durch den Gasflußregler 12 in die Probe 10 eingeblasen, um den anorganischen Kohlenstoff als CO_2 auszutreiben. Hierbei wird POC ebenfalls aus der Probe 10 ausgetrieben, aber dessen Menge ist bereits korrekt aus der Messung des POC-Analysengeräts 17, wie oben beschrieben, bekannt. 50

Nach der Vorbehandlung wird die Probe 10 durch den Kolbenprober 14 und danach durch Drehen des Drehventils 13 zu der TC-Verbrennungsrohre 15 gesandt, wo die Probe 10 verbrannt wird und aller in der Probe 55

10 enthaltener Kohlenstoff zu CO₂ umgewandelt wird. Das Verbrennungsgas wird über den vor die Messung geschalteten Gasprozessor 20 zu dem NDIR-Analysengerät 21 gesandt, wo die Menge an CO₂ in dem Verbrennungsgas gemessen wird. Die Menge an CO₂, die hier gemessen wird, entspricht dem TOC-Gehalt der Probe 10, jedoch ausschließlich des austreibbaren organischen Kohlenstoffes, der bei der Vorbehandlung ausgetrieben wurde. Deshalb ist der korrekte TOC-Gehalt berechenbar durch Addieren des Gehaltes an POC, wie oben gemessen, und des TOC-Gehalts, wie hier beschrieben.

5 Zur Bestimmung der Esterabsorptionsfähigkeit von Bariumhydroxid und Lithiumhydroxid wurde ein Experiment durchgeführt. Jedes der CO₂-adsorbierenden Agenzien wurde in den CO₂-Adsorber 28 gegeben und Methylacetat-, Ethylacetat- und Vinylacetat-Gase wurden durch den CO₂-Adsorber durchgeleitet unter Verwendung eines Septums 30, wie es üblicherweise in der Gaschromatographie verwendet wird. Wenn Bariumhydroxid als CO₂-adsorbierendes Agens in dem CO₂-Adsorber 28 enthalten ist, wird der CO₂-Adsorber 28 durch die Heizvorrichtung 29 auf 40°C aufgeheizt. Die Esteradsorptionsfähigkeit der Agenzien für die jeweiligen Estergase sind in Tabelle 1 aufgelistet. Wie in Tabelle 1 gezeigt, hat Bariumhydroxid eine viel geringere Adsorptionswirkung für Estergase als Lithiumhydroxid. Deshalb wird im CO₂-Adsorber erfindungsgemäß Bariumhydroxid als CO₂-adsorbierendes Mittel verwendet, welches nahezu alles austreibbare organische Kohlenstoffmaterial, das aus der Probe 10 ausgetrieben wird, passieren lässt und so der korrekte POC-Gehalt kann gemessen werden.

Tabelle 1

Esterabsorptionswirkung

POC	Ba(OH) ₂	LiOH
-----	---------------------	------

Methylacetat	1,8 %	34,0 %
Ethylacetat	0,8 %	37,7 %
Vinylacetat	23,3 %	48,5 %

Patentansprüche

1. Analysengerät zur Bestimmung des Gehalts an austreibbaren organischen Kohlenstoffverbindungen in einer Wasserprobe, umfassend:

40 einen Probenbehälter zur Aufnahme der Wasserprobe;

ein Gebläse zum Einblasen von austreibendem Gas in eine Wasserprobe in dem Probenbehälter zum Austreiben des austreibbaren organischen Kohlenstoffs, wobei der anorganische Kohlenstoff zu CO₂ umgewandelt und ebenfalls ausgetrieben wird;

einen CO₂-Adsorber, welcher CO₂-adsorbierendes Agens enthält, welches Bariumhydroxid zur Absorption von CO₂ in dem aus dem Probenbehälter kommenden Gas umfaßt; und

45 eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO₂-adsorbierenden Agens in dem CO₂-Adsorber.

2. Analysengerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 30 bis 80°C aufheizt.

3. Analysengerät nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 40 bis 60°C aufheizt.

50 4. Analysengerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das CO₂-adsorbierende Agens kristallines Bariumhydroxid (Ba(OH)₂·8H₂O) ist.

5. Analysengerät zur Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in einer Wasserprobe mit einer POC-Meßstufe zur Bestimmung des POC-Gehalts und einer TOC-Meßstufe zur Bestimmung des TOC-Gehalts, exklusive POC-Gehalt, wobei das TOC-Analysengerät umfaßt:

55 einen Probenkessel zum Bevorraten des Probenwassers;

eine Quelle zur Bevorratung des austreibenden Gases;

eine Verbrennungsrohre zum Verbrennen des Probenwassers oder Gases, um die darin enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ umzuwandeln;

einen Probenbehälter zur Aufnahme der Wasserprobe;

60 einen CO₂-Adsorber, welcher CO₂-adsorbierendes, Bariumhydroxid umfassendes Agens zur Adsorption von CO₂ in dem von dem Probenbehälter kommenden Gas umfaßt;

ein CO₂-Analysengerät zur Bestimmung der Menge an CO₂ in dem aus der Verbrennungsrohre erhaltenen Gas; eine Heizvorrichtung zum Aufheizen des CO₂-adsorbierenden Agens in dem CO₂-Adsorber;

65 einen Probenflußregler zum Senden von Probenwasser in der POC-Meßstufe aus dem Probenkessel zu dem Probenbehälter und in der TOC-Meßstufe zum Senden von Probenwasser aus dem Probenkessel zu der Verbrennungsrohre; und

einen Gasflußregler zum Senden von austreibendem Gas aus der Austreibungsgasquelle in der POC-Meßstufe zu dem Probenwasser in dem Probenbehälter und in der TOC-Meßstufe zum Senden des austreibenden

DE 43 09 646 A1

den Gases zu der Wasserprobe in dem Wasserkessel.

6. TOC-Analysengerät nach Anspruch 5, worin die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 30 bis 80°C aufheizt.

7. TOC-Analysengerät nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizvorrichtung das CO₂-adsorbierende Agens, welches Bariumhydroxid umfaßt, auf 40 bis 600°C aufheizt.

8. TOC-Analysengerät nach Anspruch 5, worin das CO₂-adsorbierende Agens kristallines Bariumhydroxid (Ba(OH)₂·8H₂O) ist.

9. TOC-Analysengerät nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das CO₂-Analysengerät ein nichtdissolvierendes Infrarot-(NDIR)Gasanalysengerät ist.

5

10

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1A

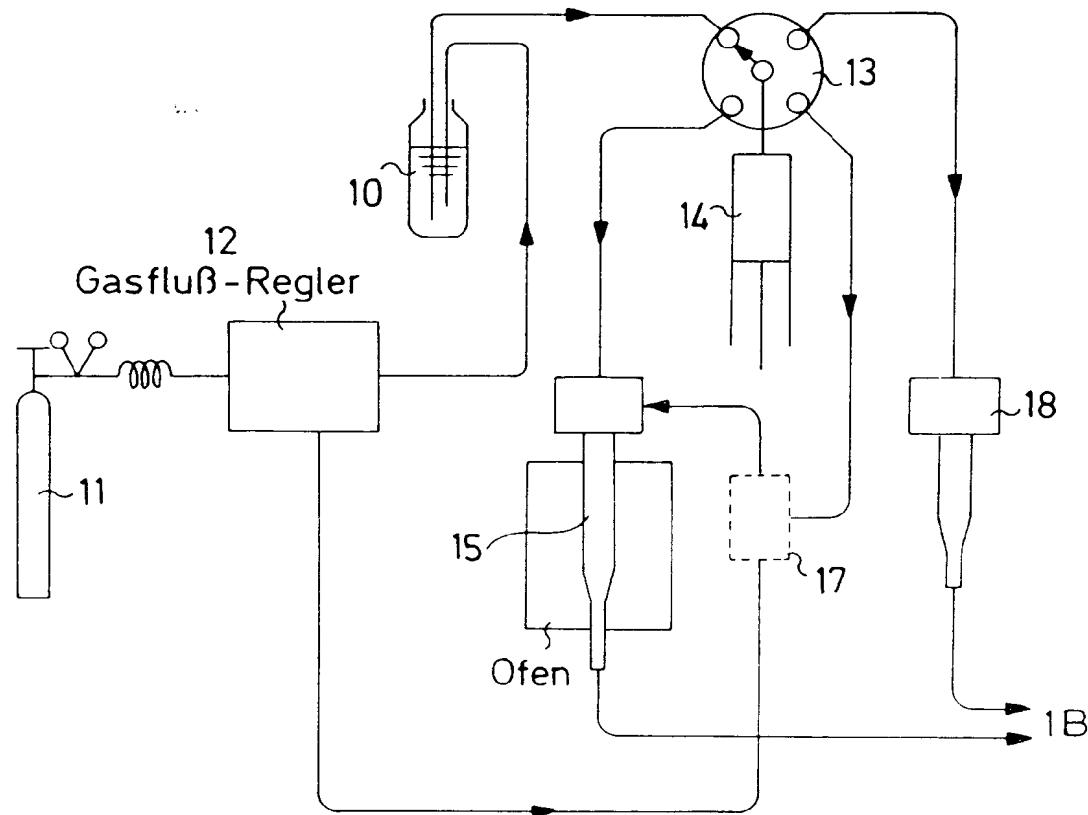


FIG. 1B

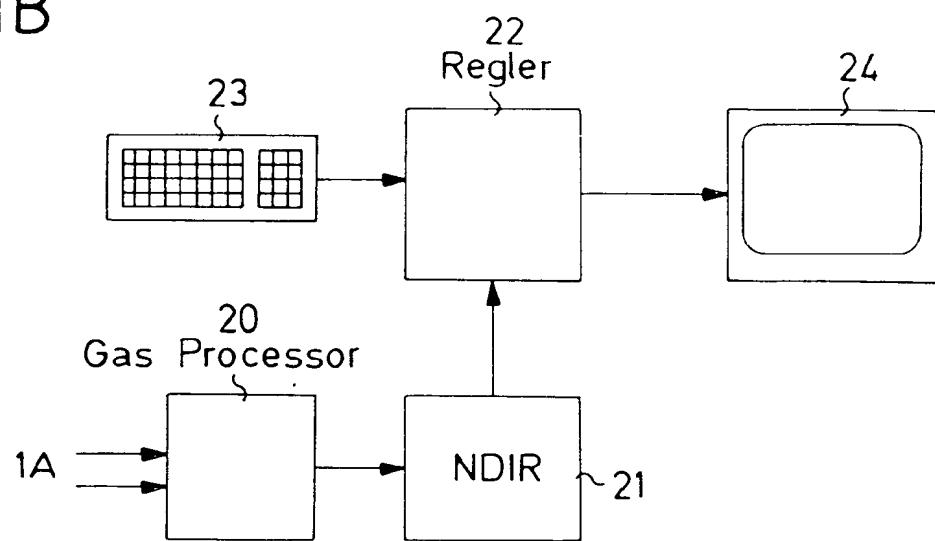


FIG. 2

